

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑩ DE 33 29 765 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 33 29 765.7-44
㉑ Anmeldetag: 18. 8. 83
㉒ Offenlegungstag: 28. 2. 85
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 14. 10. 93

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 F 220/14
C 08 F 220/18
C 08 F 265/08
C 08 F 2/38

DE 33 29 765 C 2
1017 U.S. PAT. & TM. OFF.
10/042232
01/11/02

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:
Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

㉕ Erfinder:
Arndt, Peter Joseph, Dipl.-Ing. Dr., 6104
Seeheim-Jugenheim, DE; Ludwig, Walter, 6140
Bensheim, DE; Munzer, Manfred, Dipl.-Chem. Dr.,
6140 Bensheim, DE; Siol, Werner, Dipl.-Chem. Dr.,
6100 Darmstadt, DE; Wenzel, Franz, Dr., 6100
Darmstadt, DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 24 38 864 A1
DE-OS 16 45 232
US 33 64 182
JP 80-3 423 ref. in CA 92: 199258t;
JP 78-1 38 496 ref. in CA 90: 122484q;

㉗ Verfahren zur Herstellung schlagzäher Formmassen auf Acrylatbasis durch zweistufige Polymerisation

DE 33 29 765 C 2

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung schlagzäher Formmassen, speziell glasklarer Formmassen mittels eines zweistufigen Polymerisationsverfahrens.

Stand der Technik

Schlagzäh modifizierte Polymerisate sind im allgemeinen Mehrphasenwerkstoffe, die mindestens eine Hart- und eine Zähphase aufweisen. Die Technik bedient sich zur Herstellung schlagzäh modifizierter Polymerisate vor allem der Emulsionspolymerisation, da auf diesem Wege die Herstellung diskreter Zähphasenteilchen umhüllt mit einer Hartphase in einfacher Weise möglich ist. Den Vorteilen, die diesem Verfahren eigen sind (gezielter Aufbau des Latex von innen nach außen), stehen jedoch erhebliche Schwierigkeiten und Kosten bei der Isolierung des Polymerisat-Feststoffes gegenüber. Auch ist es nicht immer möglich, die verwendeten Polymerisations-Hilfsstoffe im gewünschten Ausmaß zu entfernen. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, schlagzähe Formmassen auf anderem Wege als durch Emulsionspolymerisation, z. B. durch Substanz- oder Perlpolymerisation herzustellen.

Bei der Perlpolymerisation werden bekanntlich unlösliche Monomere (disperse Phase) durch Einwirkung mechanischer Kräfte (Rührung) in einem Nicht-Lösungsmittel (kontinuierliche Phase) verteilt, und in der Regel unter Anwendung nicht-löslicher Initiatoren polymerisiert. Das gebildete Polymerisat ist überwiegend im Monomeren löslich. Unter dem Einfluß der Grenzflächenspannung bildet das Monomere kugelförmige Tropfen. Um die Tropfenform während der Polymerisation zu erhalten und das Zusammenlaufen von Tropfen zu verhindern, setzt man den Polymerisationsansätzen sogenannte "Dispergatoren" (Schuttkolloide) zu, vorzugsweise Substanzen, die sich nach beendeter Polymerisation vollständig von dem perlfförmig anfallenden Polymerisat abtrennen lassen.

Als kontinuierliche Phase verwendet man in der Regel Wasser. In der DE-PS 16 20 942 wird ein Verfahren zur Herstellung schlagzäher Perlpolymerisate beschrieben. Bei diesem mehrstufigen Verfahren wird in der ersten Stufe die Perlpolymerisation von Methacrylsäuremethylester (MMA) und/oder Styrol in Gegenwart von Dispergatoren unter Bildung einer wäßrigen Dispersion Y durchgeführt, danach in einer zweiten Stufe in dieser Dispersion Y die Perlpolymerisation einer Monomerenmischung aus C₁- bis C₈-Alkylacrylaten zusammen mit 0,01 bis 10 Gew.-% eines Vernetzers unter Bildung einer wäßrigen Dispersion X weitergeführt und anschließend in dritter Stufe in dieser Dispersion X die Perlpolymerisation nach Zugabe von MMA und/oder Styrol beendet, wobei die Monomeren in jeder Stufe noch bis zu 50 Gew.-% eines anderen copolymerisierbaren Monomeren enthalten können.

Jede Stufe des Verfahrens soll bis zur vollständigen Polymerisation der vorhandenen Monomeren durchgeführt werden. Das Molekulargewicht der Polymeren kann in bekannter Weise geregelt werden.

Auch in der DE-AS 24 38 864 werden schlagzähe Perlpolymerisate vorgeschlagen, die nach einem Zweistufen-Verfahren hergestellt werden. In der ersten Stufe wird die Hartphase, bestehend aus MMA mit 0 bis 40 Gew.-% eines C₁- bis C₈-Acrylsäureesters und 0 bis 10 Gew.-% eines damit copolymerisierbaren Vinylmonomeren in Gegenwart eines Kettenreglers und in zweiter Stufe die Weichphase aus 89 bis 99,9 Gew.-% Acrylsäurealkylester, 0,1 bis 3 Gew.-% Vernetzer und gegebenenfalls Methacrylsäurealkylester polymerisiert. Das Gewichtsverhältnis der in erster Stufe polymerisierten Monomeren zu den in zweiter Stufe polymerisierten muß dabei 100 zu 20 bis 70 betragen.

Gemäß JP-OS 80 03423 (vgl. Chem. Abstr. 92, 199 258 t) erhält man transparente, wetter- und schlagfeste Polymerisate durch mehrstufige Suspensionspolymerisation, wobei zunächst wiederum die Hartphase, bestehend aus 50 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat, in Gegenwart eines Kettenreglers polymerisiert wird und anschließend als Weichphase die Mischung aus Acrylester, 0 bis 10 Gew.-% Alkylmethacrylat, 0,1 bis 3 Gew.-% Vernetzer und 1 bis 30 Gew.-% comonomer zur Angleichung des Brechungsindex an die Hartphase zugesetzt wird, die hartphasenteilchen damit imprägniert werden und die Suspensionspolymerisation zu Ende geführt wird.

Transparente, schlagzähe PMMA-Harze sind auch der Gegenstand der JP-OS 78 138 496 (vgl. Chem. Abstr. 90, 122 484q). Zunächst wird die Hartphase durch Polymerisation in Wasser unter Verwendung eines Redox-Katalysatorsystems aus Regler, Persulfat und einer reduzierten Sulfoxyverbindung in Abwesenheit eines Emulgators bei 80°C hergestellt. Anschließend wird der Emulsion eine Monomermischung zugesetzt, die aus 50 bis 90 Gew.-% Alkylacrylat, 3 bis 40 Gew.-% Methylmethacrylat, 0 bis 40 gew.-% weiterer ungesättigter Comonomerer, 0,1 bis 5 Gew.-% (Meth)allyl- und Crotylester ungesättigter Carbonsäuren und Dicarbonsäuren und 0 bis 5 Gew.-% polyfunktioneller Vernetzungsmittel besteht und das erhaltene Gemisch in Abwesenheit eines Emulgators polymerisiert.

Aus der JP-OS 78 36589 (vergl. Chem. Abstr. 89, 111 232j) sind schlagzähe Massen bekannt, die durch Polymerisation von Methylmethacrylat, gegebenenfalls zusammen mit anderen Monomeren in wäßriger Suspension in Gegenwart eines Reglers gefolgt vom Zusatz von 5 bis 40 phr an Monomeren, die ein latexartiges Polymeres bilden, 0,01 bis 2 Mol-% polyfunktionelle Monomere und 0,05 bis 10 Mol-% öllöslichem Peroxid und Polymerisation dieser Mischung erhalten werden.

Frühere Arbeiten laufen auf die Polymerisation von Monomeren in einer vernetzten Hartphase hinaus.

So ist aus der DE-PS 968 083 ein Verfahren zur Vergrößerung polymerer Körper bekannt, bei dem ein festes, leicht vernetztes Polymerisat aus mindestens einer monomeren Vinylverbindung gequollen wird, indem das

Polymerisat mit mindestens einer polymerisierbaren flüssigen Vinylverbindung, die von dem Polymerisat absorbiert werden kann und in der das Polymerisat unlöslich ist, in Berührung gebracht wird, daß das gequollene Polymerisat in eine inerte Flüssigkeit eingetaucht wird, die das Polymerisat und das Monomere, mit dem das Polymerisat gequollen wird, nicht löst, und daß das in dem gequollenen Polymerisat vorliegende Monomere, während der Körper in eine nicht-lösende Flüssigkeit eintaucht, polymerisiert wird. Das Verfahren geht somit von isolierten Festkörperpartikeln aus, die man durch Absorption der Monomeren anquellen läßt, die Partikel daraufhin abtrennt und sie in Suspension polymerisiert. Die Durchführung des Verfahrens, ausgehend von den isolierten Festkörperpartikeln in einem nicht-lösenden Medium, wird als ungünstiger angesehen.

Die DE-AS 16 45 232 betrifft PMMA-Formmassen mit höchstens 2 Gew.-% Comonomeranteil, mit dem erklärten Ziel, die Wärmestandfestigkeit der Formmassen zu verbessern. Zur Herstellung dient ein einstufiges Polymerisationsverfahren. Die Anwendung bifunktioneller Merkaptane als Regler für ternäre Polymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäureestern wird dort als wirkungsmäßig unzulänglich eingestuft. Beansprucht werden stattdessen Verbindungen mit drei bis sechs Mercaptogruppen im Molekül, die als Regler das Molekulargewicht herabsetzen. Dort findet sich die Aussage, daß "Polymethacrylat-Formmassen ... die unter Verwendung der bekannten bifunktionellen Merkaptane als Regler hergestellt worden sind, nicht die erforderliche Beständigkeit gegen thermischen Abbau bei der Verarbeitungstemperatur aufweisen". (Spalte 4, Zeile 20 bis 23).

Die US-PS 3 364 182 beinhaltet ebenfalls ein einstufiges Polymerisationsverfahren unter Anwendung einfacher polyfunktioneller Schwefelregler ohne Anpassung an das konkret gewählte Polymerisationsverfahren. Die US-Patentschrift hat zum Ziel, PMMA mit höherem Molekulargewicht herzustellen, als ohne Reglerzusatz zu erreichen gewesen wäre.

Aufgabe

Die Verfahren des Standes der Technik konnten indessen nicht voll befriedigen. Von besonderer Bedeutung ist die Art der Verknüpfung zwischen Hartphase und Zähphase. Bei den mehr oder weniger zufällig erfolgenden Pfropfungsreaktionen des Standes der Technik bietet sich keine gezielte Möglichkeit, die Verbindung zwischen Hartphase und Zähphase kontrolliert zu beeinflussen. Damit war auch wenig direkte Einflußnahme auf das u. a. durch die Verbindung zwischen Hartphase und Zähphase geprägte Eigenschaftsspektrum gegeben.

Die Verfahren des Standes der Technik ließen ferner keinen sicheren Weg erkennen, wie man das "Auseinanderpolymerisieren" von Monomeren mit unterschiedlichem Brechungsindex verhindern könne.

Lösung

Es wurde gefunden, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren schlagzähe Formmassen mit sehr guten Eigenschaften hergestellt und die gestellten Aufgaben weitgehend gelöst werden können.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von schlagzähen Formmassen durch zweistufige Polymerisation unter sonst üblichen Bedingungen, wie es im Patentanspruch 1 gekennzeichnet ist.

Die Glasübergangstemperatur (T_g) kann z. B. der Literaturstelle Brandrup und E. H. Immergut, "Polymer Handbook", Interscience 1966, S. III-61 bis III-63, oder dem "Kunststoff-Handbuch", Band IX, Herausgeber R. Vieweg und F. Esser, Carl-Hanser-Verlag, München 1975, S. 333 bis 339 und T. G. Fox in "Bull. Am. Physics Soc.", Vol. I, (3) S. 123 (1956) entnommen werden.

Die Glastemperatur T_g der in Stufe A) polymerisierten Hartphase (unabhängig von der Zähphase betrachtet) liegt in der Regel oberhalb 25°C, vorzugsweise bei 60°C und darüber.

Diese Werte werden durch Anwendung von 70 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat erreicht, wobei 0 bis 30 Gew.-% eines Acrylsäureesters eines C_1 - bis C_8 -Alkohols bzw. eines Methacrylsäureesters eines C_2 - bis C_8 -Alkohols copolymerisiert werden können.

Als Beispiele für Alkylester der Acrylsäure seien Methylacrylat, Äthylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Butylacrylat, insbesondere n-Butyl- und Isobutylacrylat, n-Hexylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat sowie Neopentylacrylat genannt.

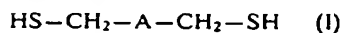
Als Beispiele für Alkylester der Methacrylsäure mit C_2 - bis C_8 -Alkoholen seien Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, insbesondere n-Butylmethacrylat genannt.

Die genannten Ester können auch in Form von Gemischen angewendet werden.

Als Beispiele für andere Vinylmonomere, die in Anteilen von 0 bis 10 Gew.-% mit den genannten Estern copolymerisierbar sind, seien aromatische Vinylverbindungen wie z. B. Styrol und dessen Derivate wie α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, sowie Vinylester von aromatischen oder aliphatischen Carbonsäuren wie z. B. Vinylacetat, Vinylbenzoat, sowie Acrylnitril und Methacrylnitril genannt.

Die Monomeren der Zähphase B) sind dahingehend definiert, daß sie als Homo- oder Copolymerisate (unabhängig von der Hartphase) eine T_g von <25°C, vorzugsweise <10°C, aufweisen. Als Ester der Methacrylsäure kommen die oben genannten Ester von C_2 - bis C_8 -Alkoholen, als Ester der Acrylsäure diejenigen von C_1 - bis C_8 -Alkoholen auch in Form von Mischungen in Frage.

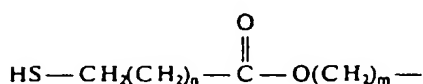
Die Schwefelregler mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül enthalten mindestens 2, vorzugsweise mindestens 6 Kohlenstoffatome im Molekül, jedoch nicht über 40. Vorteilhaft ist z. B. die Anwesenheit eines oder vorzugsweise mehrerer α -Mercapto-carbonsäureester im Molekül, vorzugsweise ausgehend von z. B. Polyolen wie dem Glykol, Propandiol, Glycerin, Pentaerythrit, genannt sei insbesondere das Pentaerythrit-tetrathioglykolat. Die Schwefelregler mit mindestens 2 Thiolgruppen im Molekül können durch die Formel I



worin A für eine Kohlenwasserstoffkette mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine Kohlenwasserstoffkette mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen oder einen Rest



worin n den Wert 0 oder eine Zahl von 1 bis 8, insbesondere 0 und 1 bis 5 bedeutet und Y für eine Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, wobei Y gegebenenfalls mit Einheiten



worin m den Wert 0 oder eine Zahl von 1 bis 8 bedeutet, substituiert ist, wiedergegeben werden.

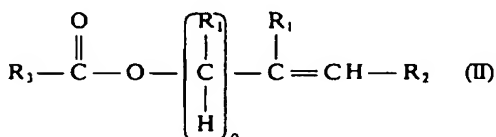
Der Gehalt an organischen Schwefelreglern bei der Polymerisation der Hartphase in Stufe A) beträgt im allgemeinen 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Hartphase A).

Als öllösliche (wasserunlösliche) Radikalinitiatoren a) kommen beispielsweise peroxidische und Azoverbindungen dieses Typs in Frage (US-PS 2 471 959). Genannt seien z. B. organische Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Laurylperoxid oder Perester wie tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, ferner Azoverbindungen wie Azoisobutyronitril. Radikalbildner mit höheren Zerfallstemperaturen können zusätzlich verwendet werden, wenn z. B. gegen Reaktionsende die Temperatur gesteigert wird, um möglichst vollständige Polymerisation zu erreichen. Der Anteil der öllöslichen Radikal-Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3%, besonders bevorzugt $1,5 \pm 1$ Gew.-%, bezogen auf die Monomeren der Stufe A).

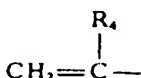
Unter den erfindungsgemäß in Stufe B) zur Anwendung kommenden Pfropfvernetzern seien entweder Monomere mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Einheiten, aber unterschiedlicher Reaktivität im Molekül oder Monomere mit mindestens drei gleichartigen polymerisationsfähigen Einheiten im Molekül verstanden (wobei sich die unterschiedliche Reaktivität der an sich gleichartigen polymerisationsfähigen Einheiten im letzteren Fall vermutlich durch die im Verlauf der Polymerisation eintretende sterische Hinderung der verbleibenden polymerisationsfähigen Einheiten erklären läßt).

Beide Pfropfvernetzer-Typen (also Monomere mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Einheiten aber unterschiedlicher Reaktivität im Molekül und Monomere mit wenigstens drei gleichartigen polymerisationsfähigen Einheiten im Molekül) verbessern die Klarheit der schlagzähnen Formmassen. Man kann davon ausgehen, daß mit Hilfe dieser Pfropfvernetzer das Auseinanderpolymerisieren der Monomeren mit unterschiedlichem Brechungsindex verhindert wird. Weiterhin verbessern beide Pfropfvernetzer-Typen im Vergleich zu anderen Vernetzern wie z. B. Butandiolmethacrylat die thermoplastische Verarbeitbarkeit (z. B. die Extrudierbarkeit) des Materials.

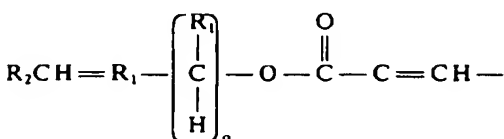
Im besonderen können die Pfropfvernetzer mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Einheiten, aber unterschiedlicher Reaktivität durch die allgemeine Formel II



worin R_1 und R_2 für Wasserstoff und für Methyl, R_3 für einen Rest



oder einen Rest



steht,

worin R₄ Wasserstoff oder Methyl bedeutet und q für null oder eins steht.

Genannt seien z. B. die Allyl-, Methallyl- und Crotyl-ester α,β -ungesättigter Carbonsäuren wie Allylmethacrylat und Allylacrylat sowie die entsprechenden Methallyl-, Crotyl- und Vinylester. Als Beispiel für Pfropfvernetzer mit drei gleichartigen polymerisationsfähigen Einheiten im Molekül sei Trimethylolpropantriacrylat genannt.

Die Brechungsindizes der Hartphase A) und der Zähphase B) können — je nach Wahl der Monomeren — übereinstimmen oder voneinander abweichen. Zur Erzeugung von glasklaren Verfahrensprodukten ist es erforderlich, daß die Polymerisate der Hartphase A) und der Zähphase B) wenigstens annähernd denselben Brechungsindex aufweisen. Zur Angleichung des Brechungsindex der Zähphase an die Hartphase können in an sich bekannter Weise copolymerisierbare Monomere mit abweichenden Beiträgen zum Brechungsindex einpolymerisiert werden, beispielsweise Monomere mit höherer optischer Dichte wie Styrol, seine Derivate und Homologen, wie z. B. α -Methylstyrol und p-Methylstyrol. Ihr Anteil wird im allgemeinen im Bereich von 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren der Zähphase, liegen.

Die guten mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen schlagfesten Formmassen hängen in erster Linie von der Verwendung eines Schwefelreglers mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül in der Hartphase A) ab. Die Art des Vernetzers in der Zähphase B) beeinflußt dagegen sehr stark die optischen und verarbeitungstechnischen Eigenschaften des Materials. So sind die Produkte bei Verwendung eines Pfropfvernetzers mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Einheiten aber unterschiedlicher Reaktivität im Molekül oder bei Verwendung von Vernetzern mit mindestens drei gleichartigen polymerisationsfähigen Einheiten im Molekül deutlich klarer als Produkte, die mit anderen Vernetzern erhalten werden.

Auch sind diese Formmassen wesentlich besser extrudierbar als Formmassen, die mit anderen Vernetzern hergestellt worden sind.

Die Durchführung des Verfahrens kann in Anlehnung an die bekannten Verfahrensweisen der Perlpolymerisation bzw. der Substanzpolymerisation erfolgen, wobei die Perlpolymerisation die bevorzugte Ausführungsform ist. Bei der Perlpolymerisation beträgt das Verhältnis von wäßriger zu Monomerenphase meist 1,5 : 1 bis 4 : 1.

Im allgemeinen wird die Perlpolymerisation im Temperaturbereich zwischen 50°C und 95°C durchgeführt. Die Polymerisationsdauer ist in erheblichem Maße von den übrigen Verfahrensparametern abhängig. Sie liegt im allgemeinen im Bereich von 2 bis 10 Stunden.

Das Merkmal, daß die Polymerisation der Monomeren der Zähphase B) unter Verwendung von Pfropfvernetzern innerhalb der zuerst gebildeten Hartphase erfolgt, ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Qualität der erfindungsgemäß hergestellten Verfahrensprodukte. Daher ist auch die Perlpolymerisation von besonderer Bedeutung für dieses zweistufige Polymerisationsverfahren, da es bei der Perlpolymerisation besonders einfach ist, die Monomeren der Zähphase B) in die zuerst polymerisierte Hartphase A) einquellen zu lassen. Besonders vorteilhaft kann es dabei sein, wenn die zuerst polymerisierte Hartphase A) bei Zugabe der Monomeren der Zähphase B) noch soviel Initiator enthält, daß die Monomeren der Zähphase B) mittels des in der Hartphase A) noch vorhandenen Initiators polymerisiert werden können. Sofern es erforderlich sein sollte, den Monomeren der Zähphase noch Initiator zuzugeben, so dient dieser vor allem der Endpolymerisation.

Bei der Durchführung der Perlpolymerisation finden die üblichen Dispergatoren (Verteiler) Anwendung; im allgemeinen in Mengen, die wenige Gewichtsprozent, bezogen auf die Wasserphase, nicht überschreiten.

Als Richtwert kann z. B. 1 Gew.-%, bezogen auf die zur Verwendung kommenden Monomeren gelten.

Als Verteiler kommen z. B. (wasserunlösliche) Salze anorganischer Säuren, wie Bariumsulfat oder Bariumcarbonat, wasserlösliche Oxide wie z. B. Aluminiumhydroxid oder hochmolekulare Naturstoffe oder synthetische Polymere in Frage. Zu der Gruppe der hochmolekularen Verteiler gehören wasserlösliche Kolloide, wie Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat, methylcellulose, Stärke, Gelatine, Pektin, die Alkalisalze der Polyacrylsäure oder die Alkalisalze von Styrol- oder Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren.

Sofern die zur Perlpolymerisation verwendeten Verteiler ein gutes Einquellen der Monomeren der Zähphase B) in die Hartphase A) gestatten, ist keine Beschränkung erkennbar. Besonders bevorzugt sind die sog. organischen Verteiler wie beispielsweise partiell verseiftes Polyvinylacetat, Alkalisalze von Styrol- oder Vinylacetat-Maleinsäure-Copolymeren und andere Polymere mit hydrophoben und hydrophilen Gruppen im selben Polymermolekül.

Zur Verringerung der Bildung von Emulsionspolymerisat kann der wäßrigen Phase auch Salz, z. B. Kochsiaz, zugesetzt werden. Zur Verbesserung der Stabilität der Perlsuspension können auch niedermolekulare Emulgatoren wie z. B. Natriumsalze der Alkansulfonsäuren mitverwendet werden.

Die Größe der Perlpolymerisate kann im Bereich von wenigen μm bis hin zu einigen Millimetern variieren. In der Regel wird man die Perlgröße, jedoch im Bereich von ca. 20 μm bis ca. 2 mm einstellen, da in diesem Bereich beides gewährleistet ist:

1.) eine große Oberfläche, die ein schnelles Einquellen der monomeren der Zähphase B) in die zuerst polymerisierte Hartphase A) gestattet und 2.) die Perlen eine Größe aufweisen, die ein einfaches Abtrennen der Perlen aus der wäßrigen Phase zuläßt.

Im allgemeinen wird man die Perlpolymerisation der Hartphase A) und die der Monomeren B) nacheinander in ein und demselben Polymerisationsgefäß durchführen. Es kann aber auch so verfahren werden, daß die beiden Polymerisationsstufen nacheinander in zwei verschiedenen Polymerisationsgefäßen durchgeführt werden.

Im allgemeinen sind die Monomeren der Hartphase A) bei Zugabe der Monomeren der Zähphase B) zu wenigstens 80 Gew.-% auspolymerisiert. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Zugabe der Monomeren der Zähphase erst nach dem Geleffekt der 1. Phase erfolgt. Die Monomeren der Zähphase B) werden also zu einem Zeitpunkt zugesetzt, zu dem die größte Polymerisationsgeschwindigkeit der Hartphase überschritten ist. (Zum Gel-Effekt vgl. H. Rauch-Puntigam u. Th. Völker in "Acryl- u. Methacrylverbindungen", Springer-Verlag, 1967).

Wenn auch die zweistufige Perlpolymerisation die bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung schlagfester Formmassen ist, so kann doch die Polymerisation auch so durchgeführt

werden, daß zunächst die Hartphase als Substanzpolymerisation durchgeführt wird und anschließend in die zur Vergrößerung der Oberfläche zerkleinerte Hartphase A) — wenn sie nicht bereits in einer oberflächenreichen Form z. B. einem dünnen Polymerisatfaden hergestellt worden ist — die Monomeren der Phase B) einquellend läßt und anschließend die Monomeren der Zähphase B) in Gegenwart der Hartphase A) polymerisiert.

5 Besonders die zweistufige Substanzpolymerisation ist für eine kontinuierliche Polymerisation geeignet.

Auch kann das Verfahren so durchgeführt werden, daß zunächst die Polymerisation der Hartphase A) in Form einer Perlpolymerisation durchgeführt wird und anschließend die Polymerisation der Zähphasenmonomeren B) in der Hartphase A) als Substanzpolymerisation durchgeführt wird.

10 Allgemein kann gesagt werden, daß die zweistufige Perlpolymerisation die bevorzugte Ausführungsform darstellt. Darüber hinaus sollten jedoch alle anderen Verfahren außer der Emulsionspolymerisation anwendbar sein, bei denen das Polymerisat direkt in Form gut isolierbarer Teilchen mit einer Masse von wenigstens 10^{-9} g/Teilchen anfällt und bei denen die Monomeren der Zähphase B) gut in die zuerst gebildete Hartphase A) eingequollen werden können.

15 Das Gewichtsverhältnis der Monomeren der Hartphase A) zu den Monomeren der Zähphase B) sollte im Bereich von 1 : 0,15 bis 1 : 3 liegen, vorzugsweise im Bereich von 1 : 0,25 bis 1 : 1,5.

Im allgemeinen ist es vorteilhaft, einen möglichst großen Anteil der Zähphase B) im Zweistufen-Polymerisat zu erzeugen und anschließend durch Abmischen mit einer thermoplastisch verarbeitbaren Formmasse auf den gewünschten Gehalt der Zähphase abzumischen.

20 Vorteilhaft wird zum Abmischen eine thermoplastisch verarbeitbare Formmasse aus Polymethylmethacrylat verwendet. Es ist dabei vorteilhaft, wenn das Abmischen unter großer Scherbeanspruchung, z. B. mit Hilfe eines Knetextruders oder Kokneters erfolgt.

Ein Vorschreiben des schlagzähigen Zweistufen-Polymerisats bringt auch dann für die Verarbeitung Vorteile, wenn das Zweistufen-Polymerisat selbst — ohne Abmischung mit einer anderen Formmasse — verarbeitet werden soll.

25 Sowohl bei der erfindungsgemäßen Herstellung des Zweistufen-Polymerisats wie auch beim Abmischen mit anderen Formmassen können Zusätze verwendet werden, wie z. B. Lösungsmittel oder Weichmacher (z. B. Dioctylphthalat) oder Gleitmittel wie z. B. Cetylalkohol oder Paraffin.

Des weiteren sind Zusätze anderer niedermolekularer Stoffe möglich, wie z. B. Alterungsschutzmittel, Farbstoffe.

30 Es werden folgende Bestimmungsmethoden für mechanische Kenngrößen angewendet:

VICAT-Erweichungstemperatur (VST) (Verfahren B) nach DIN 53 460

Schlagzähigkeit (SZ) nach DIN 53 453

Schlagzugzähigkeit (W/A) nach DIN 53 448

35 Strangaufweitung (B) nach "Kunststoffe", 63, S. 456 (1973)

Kerbschlagzähigkeit (KSZ) nach DIN 53 448

Reißdehnung (R) nach DIN 53 455

I. Perlpolymerisation

40 Für die Perlpolymerisationsansätze wurde eine 0,4%ige Verteilerlösung verwendet, beispielsweise in situ aus Aluminiumsulfat und Soda erzeugtes Aluminiumhydroxid. Ebenso wurde Polyvinylalkohol in Gegenwart von 0,05 Gew.-% des Natriumsalzes einer C_{14} — C_{16} -Alkansulfonsäure verwendet.

Beispiel 1

In einem Polymerisationsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer, werden 1000 ml Verteilerlösung mit 0,4% Verteiler vorgelegt.

50 Zu dieser Wasserphase gibt man unter kräftigem Rühren bei 70°C die Monomer/Initiator/Regler-Mischung A, hergestellt aus:

427 g Methacrylsäuremethylester
3 g Pentaerythrittetraäthylglykolat
6 g Dilauroylperoxid.

55 Man rührt 100 Minuten bei 70°C, anschließend setzt man die Monomerenmischung B zu, hergestellt aus:

210 g Butylacrylat
45,5 g Styrol
60 17,5 g Methacrylsäuremethylester
3,5 g Allylmethacrylat.

Es wird weitere zwei Stunden bei 70°C gerührt, danach wird die Temperatur im Reaktionsgefäß zur Vervollständigung der Polymerisation eine Stunde lang auf 90°C erhöht. Danach wird abgekühlt (sofern Aluminiumhydroxid als Verteiler verwendet worden ist, wird es mit Schwefelsäure aufgelöst), abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wird das so erhaltene Perlpolymerisat granuliert. Es kann 65 direkt oder nach Abmischung mit weiterem Polymerisat (z. B. auf anderem Wege hergestelltem Polymethylmethacrylat) gespritzt, extrudiert oder auf einem anderen Wege zu schlagfesten Formkörpern verarbeitet werden.

DE 33 29 765 C2

Hinsichtlich der mechanischen und optischen Eigenschaften einer Formmasse, hergestellt durch Abmischen von 2 Teilen Polymerisat gemäß Beispiel 1 mit 1 Teil thermoplastisch verarbeitbarem Polymethylmethacrylat siehe Tabelle 1.

Beispiel 2

5

Man wiederholt den Perlpolymerisationseinsatz gemäß Beispiel 1, verwendet jedoch in der Monomerenmischung B einen trifunktionellen Vernetzer

Zusammensetzung der Monomerenmischung A:

427 g Methacrylsäuremethylester
3 g Pentaerythrittetrahydroglykolat
6 g Dilauroylperoxid.

10

Zusammensetzung der Monomerenmischung B:

15

210 g Butylacrylat
45,5 g Styrol
17,5 g Methacrylsäuremethylester
3,5 g Trinethylolpropantriacrylat.

20

Es wird aufgearbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben. Mechanische und optische Eigenschaften einer Abmischung mit Polymethylmethacrylat siehe Tabelle 1.

Beispiel 3

25

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch einen anderen Pfropfnetzer in der Monomerenmischung B. Zusammensetzung der Monomer/Initiator/Regler-Mischung A:

427 g Methacrylsäuremethylester
3 g Pentaerythrittetrahydroglykolat
6 g Dilauroylperoxid.

30

Zusammensetzung der Monomerenmischung B:

35

210 g Butylacrylat
45,5 g Styrol
17,5 g Methacrylsäuremethylester
5 g Vinylmethacrylat.

40

Es wird aufgearbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben. Mechanische und optische Eigenschaften einer Abmischung mit Polymethylmethacrylat siehe Tabelle 1.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

45

Man verfährt wie in Beispiel 3, verwendet jedoch statt des tetrafunktionellen Schwefelreglers einen Regler mit nur einer Thiolgruppe im Molekül.

Zusammensetzung der Monomeren/Initiator/Regler-Mischung A:

427 g Methacrylsäuremethylester
1,5 g 2-Ethylhexylthioglykolat
6 g Dilauroylperoxid.

50

Zusammensetzung der Monomerenmischung B:

55

210 g Butylacrylat
45,5 g Styrol
17,5 g Methacrylsäuremethylester
5 g Vinylmethacrylat.

60

Man erhält ein Polymerisat, das zwar klare Formkörper ergibt, die mechanischen Eigenschaften werden jedoch gegenüber Beispiel 3 deutlich schlechter. Siehe Tabelle 1.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

65

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch statt des tetrafunktionellen Schwefelreglers einen Regler mit nur einer Thiolgruppe im Molekül.

Zusammensetzung der Monomeren/Initiator/Regler-Mischung A:

427 g Methacrylsäuremethylester
 1,5 g 2-Ethylhexylthioglykolat
 6 g Dilauroylperoxid.

5 Zusammensetzung der Monomerenmischung B:

210 g Butylacrylat
 45,5 g Styrol
 17,5 g Methacrylsäuremethylester
 10 3,5 g Allylmethacrylat.

Man erhält ein Polymerisat, das zwar klare Formkörper ergibt, die mechanischen Eigenschaften sind jedoch gegenüber Beispiel 1 deutlich schlechter. Im Unterschied zur Formmasse gemäß Beispiel 1 ist das Material gemäß Beispiel 5 nicht extrudierbar.

15 Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch in der Monomerenmischung B einen anderen Vernetzer.
 Zusammensetzung der Monomerenmischung B:

20 210 g Butylacrylat
 45,5 g Styrol
 17,5 g Methacrylsäuremethylester
 3,5 g Butandiolmethacrylat.

25 Man erhält eine Formmasse mit guten mechanischen Eigenschaften die jedoch trüb ist. Die Masse ist deutlich schlechter extrudierbar als die Formmasse gemäß Beispiel 1.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

30 Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch in der Phase A keinen multifunktionellen Schwefelregler und in der Phase B keinen Pfropfvernetzer.

Zusammensetzung der Monomer/Initiator/Regler-Mischung A:

35 427 g Methacrylsäuremethylester
 1,5 g 2-Ethylhexylthioglykolat
 6 g Dilauroylperoxid.

Zusammensetzung der Monomerenmischung B:

40 210 g Butylacrylat
 45,5 g Styrol
 17,5 g Methacrylsäuremethylester
 3,5 g Butandiolmethacrylat.

45 Man erhält eine Masse, die zu trüben Spritzlingen mit schlechten mechanischen Eigenschaften gespritzt werden kann. Die Masse ist nicht extrudierbar. Vergleiche Tabelle 1.

50

55

60

65

Tabelle 1

Charakterisierung der Formmassen, hergestellt durch Abmischen der Perlpolymerisate gemäß den Beispielen 1 bis 7 mit einem thermoplastisch verarbeitbarem Polymethylmethacrylat im Verhältnis 2 : 1

Perlpolymerisat gemäß Beispiel Nr.	Regler in der Hartphase A (Gew.-%)	Vernetzer in der Zähphase B (Gew.-%)	VST (°C)	SZ (KJ/m ²)	W/A (J/mm ²)	B (%)	Optische Beurteilung
1	0,70 Tetra SH	1,3 AM	95	87	0,90	25	farbl. klar
2	0,70 Tetra SH	1,3 TPTA	96	58	0,64	27	farbl. klar
3	0,70 Tetra SH	1,8 VM	98	65	0,50	20	farbl. klar
4 (Vergleich)	0,35 Mono SH	1,8 VM	97	40	0,19	41	farbl. klar
5 (Vergleich)	0,35 Mono SH	1,3 AM	93	46	nb*)	nb*)	farbl. klar
6 (Vergleich)	0,70 Tetra SH	1,3 BDDM	93	86	0,86	35	farbl. trüb
7 (Vergleich)	0,35 Mono SH	1,3 BDDM	92	37	nb*)	nb*)	farbl. trüb

Erläuterung:

Tetra SH: Pentaerythrittetrathioglykolat

Mono SH: 2-Ethylhexylthioglykolat

VST: Vicat-Erweichungstemperatur

SZ: Schlagzähigkeit

W/A: Schlagzugzähigkeit

B: Strangaufweitung

AM: Allylmethacrylat

TPTA: Trimethylolpropantriacrylat

VM: Vinylmethacrylat

BDDM: Butandiol dimethacrylat

*) nicht extrudierbar

Beispiel 8 (Verarbeitung)

Das Perlpolymerisat gemäß Beispiel 1 wird auf einen Knetextruder in Granulatform übergeführt. Es resultiert eine Formmasse, die zu glasklaren schlagzähigen Formkörpern gespritzt oder extrudiert werden kann.

VST:	80°C
KSZ (Kerbschlagzähigkeit):	7 bis 8 KJ/m ²
SZ:	kein Bruch
W/A:	1,5 J/mm ²
Reißdehnung (R):	60%

Optische Beurteilung: farbl. glänzende Plättchen, Lichtdurchlässigkeit > 90%.

Beispiel 9

Man verfährt wie in Beispiel 1, wählt jedoch ein anderes Gewichtsverhältnis von Hartphase A zu Zähphase B:

Zusammensetzung der Monomeren/Initiator/Regler-Mischung A:

253 g Methacrylsäuremethylester
5 g Dilauroylperoxid
2,2 g Pentaerythrittetrathioglykolat.

Zugabe der Monomerenphase B nach 120 Minuten Polymerisation bei 70°C.

Monomerenphase B:

210 g Butylacrylat
42,5 g Styrol
17,5 g Methacrylsäuremethylester
4,2 g Allylmethacrylat.

Die Perlen werden aufgearbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben. Nach Abmischen mit einem thermoplastisch verarbeitbarem Polymethylmethacrylat im Verhältnis 1 : 1 erhält man eine Formmasse, die zu klaren, schlagfesten Formkörpern gespritzt oder extrudiert werden kann.
VST: 95°C, KSZ: 3,3 KJ/m², SZ: 50 KJ/mm².

Beispiel 10

Zweistufiges Verfahren zur Herstellung einer schlagfesten Formmasse, wobei die erste Stufe in Form einer Perlpolymerisation, die nachfolgende zweite Stufe als Substanzpolymerisation durchgeführt wird.

Die Polymerisation der Hartphase A erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Der Ansatz wird jedoch dreimal so groß gewählt.

Zusammensetzung Hartphase A:

1281 g Methacrylsäuremethylester
9 g Pentaerythrittetraäthioglykolat
18 g Dilauroylperoxid.

Man polymerisiert unter kräftigem Rühren 120 Minuten bei 70°C, danach wird abgekühlt, der Verteiler ausgewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet.

Von der so als Perlpolymerisat erhaltenen Hartphase A gibt man 711 g bei Raumtemperatur unter Rühren in die Monomerenmischung B, bestehend aus:

600 g Butylacrylat
132 g Styrol
45 g Methacrylsäuremethylester
18 g Allylmethacrylat und
4 g Dilauroylperoxid

Es wird langsam auf 45°C erhitzt, wobei eine hochviskose Lösung entsteht. Diese hochviskose Lösung wird in 5 gleich große Beutel gefüllt. Die Beutel werden zunächst 30 Minuten bei 55°C anschließend drei Stunden bei 60°C, danach zwei Stunden bei 65°C, danach 3 Stunden bei 70°C und schließlich 5 Stunden bei 90°C polymerisiert. Danach werden die Proben abgekühlt und zerkleinert.

Das zerkleinerte Polymerisat wird im Verhältnis 1 : 1 mit einem thermoplastisch verarbeitbaren Polymethylmethacrylat abgemischt und extrudiert. Aus dem Extrudat werden Prüfkörper gespritzt.

VST: 101°C, SZ: 61 KJ/m², KSZ: 3,2 KJ/m², B: 14,9%, W/A: 0,53 J/mm², Optik: farblos, klar, glänzend.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von schlagzäh Formmassen durch zweistufige Polymerisation unter sonst üblichen Bedingungen, wobei in einer ersten Stufe eine Hartphase A) mit einer Glastemperatur $T_g > 25^\circ\text{C}$, bestehend aus

70 bis 100 Gew.-% Methylmethacrylat 0 bis 30 Gew.-% eines Acrylsäureesters eines aliphatischen Alkohols mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder/und eines Methacrylsäureesters eines Alkohols mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und

0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer anderer, mit diesen Estern copolymerisierbaren Vinylmonomeren in Anwesenheit eines löslichen Radikal-Initiators zu mindestens 80% polymerisiert wird und Radikal-Initiators zu mindestens 80% polymerisiert wird und nachfolgend in einer zweiten Stufe die Monomeren der Zähphase B), deren Homo- oder Copolymerisate eine T_g von $< 25^\circ\text{C}$ besitzen, zugesetzt werden und die Polymerisation innerhalb der zuerst gebildeten Hartphase unter Verwendung von Monomeren mit mindestens zwei polymerisationsfähigen Einheiten verschiedener Reaktivität als Propfvernetzer zu Ende geführt wird,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Polymerisation der Hartphase A) in der ersten Stufe in Gegenwart eines organischen Schwefelreglers mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen und mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül, durchgeführt und zur Polymerisation der Monomeren der Zähphase B) in der zweiten Stufe kein weiterer Radikal-Initiator mehr zugesetzt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von schlagzäh Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Hartphase A) in wäßrigem Medium in Form einer Perlpolymerisation erfolgt.

3. Verfahren zur Herstellung von schlagzäh Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl die Herstellung der Hartphase A) als auch die der Zähphase B) in Form einer Perlpolymerisation erfolgt.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation der Monomeren der Zähphase B) innerhalb der zuerst gebildeten Hartphase A) in Form einer Perlpolymerisation erfolgt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation als zweistufige Substanzpolymerisation kontinuierlich durchgeführt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von schlagzäh Formmassen gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation der Monomeren der Zähphase B) nach Auflösen der Hartphase A) in den Monomeren der Zähphase B) erfolgt.

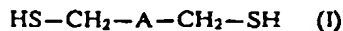
7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren der Zähphase B), die in der zweiten Stufe zugesetzt werden, Ester der Acrylsäure mit C_1 - bis C_8 -Alkoholen darstellen, gegebenenfalls unter Zusatz von 0 bis 20 Gew.-% (bezogen auf die Monomeren der zweiten Stufe) von Methacrylsäureestern von C_1 - bis C_8 -Alkoholen.

8. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Monomereinheiten der in der Hartphase A) polymerisierten Monomeren zu den in der Zähphase B)

polymerisierten Monomeren 1 : 0,15 bis 1 : 3 beträgt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit der Zugabe der Monomeren in der zweiten Stufe frühestens dann begonnen wird, wenn die Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit einen negativen Wert annimmt.

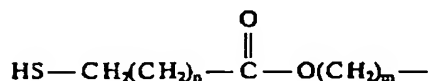
10. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Schwefelregler mit mindestens zwei Thiolgruppen im Molekül durch die Formel I



worin A für eine Kohlenwasserstoffkette mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen oder einen Rest



worin n den Wert 0 oder eine Zahl von 1 bis 8 bedeutet und Y für eine Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, wobei y gegebenenfalls mit Einheiten



worin m den Wert 0 oder eine Zahl von 1 bis 8 bedeutet, substituiert ist, wiedergegeben wird.

11. Verwendung der nach den Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 hergestellten schlagzähen Formmassen, dadurch gekennzeichnet, daß die schlagzähe Formmasse mit auf andere Weise hergestellter Polymerisatphase abgemischt wird.

- Leerseite -